

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-264200

(43)Date of publication of application : 20.09.1994

(51)Int. CI.

C22C 45/10

(21)Application number : 05-051965

(71)Applicant : MASUMOTO TAKESHI  
INOUE AKIHISA  
UNITIKA LTD  
TEIKOKU PISTON RING CO  
LTD

(22)Date of filing : 12.03.1993

(72)Inventor : MASUMOTO TAKESHI  
INOUE AKIHISA  
AMITANI KENJI  
NISHIYAMA NOBUYUKI

## (54) TI SERIES AMORPHOUS ALLOY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a high strength Ti series amorphous alloy excellent in amorphousness formability.

CONSTITUTION: This Ti series amorphous alloy has a compsn. shown by the formula:  $Ti_{100-x-y-z}Cu_xNi_yM_z$  [in the formula, M denotes one or two kinds of elements selected from the group of Zr and Hf, and, by atomic %,  $15 \leq x \leq 40$ ,  $0 \leq y \leq 30$ ,  $5 \leq z \leq 40$  and  $30 \leq x+y+z \leq 70$  are satisfied]. In this way, the objective Ti series amorphous alloys having various shapes can be produced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the high intensity Ti system amorphous alloy which has the outstanding amorphous organization potency.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known by quenching the alloy of a melting condition that the charge of an amorphous substance alloy which has various presentations and a configuration will be obtained. An amorphous alloy is manufactured by the single rolling method a high cooling rate is realized easily, in many cases, and many charges of an amorphous substance alloy are obtained until now about Fe system, nickel system, Co system, aluminum system, Zr system, or Ti system alloy. especially Ti system amorphous alloy has the corrosion resistance which was markedly alike and was excellent compared with the amorphous alloy of Fe group system, the applicability (safety) to the body is also high and the application to various fields is expected as a charge of an amorphous substance alloy new type [ different ] from the conventional Fe group system or aluminum system amorphous alloy from having 150 degrees C or more of high crystallization temperature, and high thermal stability being shown compared with aluminum system amorphous alloy.

[0003] However, since the configuration of Ti system amorphous alloy producible by the single rolling method is restricted to the thin band and an application range is limited with a thin band configuration, carrying out fabrication to a bulk material with various solidification technology is called for. Moreover, in the thin band-like amorphous alloy, it is not easy to apply solidification technology and Ti system amorphous alloy of the shape of powder with easy application of solidification technology is called for industrially.

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 2 C 45/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-51965

(22)出願日 平成5年(1993)3月12日

(71)出願人 592039196

増本 健

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 東北大学金属材料研究所内

(71)出願人 592039200

井上 明久

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 東北大学金属材料研究所内

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 Ti系非晶質合金

(57)【要約】

【目的】 非晶質形成能に優れた高強度Ti系非晶質合金を提供する。

【構成】 式:  $Ti_{100-x-y-z}Cu_xNi_yM_z$ [式中、MはZrおよびHfよりなる群から選択される1種または2種の元素、x、yおよびzは、それぞれ、原子%を表し、 $15 \leq x \leq 40$ 、 $0 \leq y \leq 30$ 、 $5 \leq z \leq 40$ および $30 \leq x+y+z \leq 70$ を満足する]で示される組成を有するTi系非晶質合金。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式： $Ti_{100-x-y-z}Cu_xNi_yM_z$

【式中、MはZrおよびHfよりなる群から選択される1種または2種の元素、x、yおよびzは、それぞれ、原子%を表し、 $15 \leq x \leq 40$ 、 $0 \leq y \leq 30$ 、 $5 \leq z \leq 40$ および $30 \leq x+y+z \leq 70$ を満足する】で示される組成を有するTi系非晶質合金。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた非晶質形成能を有する高強度Ti系非晶質合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熔融状態の合金を急冷することにより種々の組成および形状を有する非晶質合金材料が得られることが知られている。非晶質合金は、容易に高い冷却速度が実現される単ロール法によって製造される場合が多く、これまでにFe系、Ni系、Co系、Al系、Zr系あるいはTi系合金について数多くの非晶質合金材料が得られている。なかでも、Ti系非晶質合金はFe族系の非晶質合金に比べて格段に優れた耐食性を有し、人体への適用性（安全性）も高く、Al系非晶質合金に比べて150℃以上も高い結晶化温度を有しかつ高い熱的安定性を示すことから、従来のFe族系やAl系非晶質合金とは異なった新しいタイプの非晶質合金材料として種々の分野への応用が期待されている。

【0003】しかし、単ロール法によって作製できるTi系非晶質合金の形状は薄帯に限られており、薄帯形状のままでは応用範囲が限定されるため、種々の固化技術によってバルク材料へと成形加工することが求められている。また、薄帯状非晶質合金では固化技術を適用することが容易ではなく、工業的に固化技術の適用が容易な粉末状のTi系非晶質合金が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に固化技術の適用が容易な粉末状の非晶質合金は、アトマイズ法により製造され、Al、Tiや希土類等の活性金属元素を含む合金系の場合は、清浄なAr、He等の不活性ガスを用いる高圧ガスアトマイズ法により製造されている。しかし、気体冷媒を用いる高圧ガスアトマイズ法は、清浄な表面を有した球状粉末を容易に作製しうるが、前述した単ロール法に比べて冷却速度が小さく、単ロール法によって厚さ30μm程度のTi系非晶質合金が作製できる合金組成を用いてアトマイズを行っても、非晶質単相からなるTi系非晶質合金粉末が得られないという問題点を有していた。したがって、冷却速度が遅いガスアトマイズ法の場合でも、容易に非晶質合金が得られる非晶質形成能に優れた高強度Ti系非晶質合金の開発が強く望まれていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの

現状に鑑みて、冷却速度が遅いガスアトマイズ法の場合でも容易に非晶質合金が得られる非晶質形成能に優れたTi系非晶質合金を提供することを目的として鋭意検討を行った。その結果、Ti-Cu-Ni-Zr、Hf系合金において、その組成を特定することにより、非晶質形成能に優れた高強度Ti系非晶質合金が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、式： $Ti_{100-x-y-z}Cu_xNi_yM_z$

【式中、MはZrおよびHfよりなる群から選択される1種または2種の元素、x、yおよびzは、それぞれ、原子%を表し、 $15 \leq x \leq 40$ 、 $0 \leq y \leq 30$ 、 $5 \leq z \leq 40$ および $30 \leq x+y+z \leq 70$ を満足する】で示される組成を有するTi系非晶質合金を要旨とするものである。

【0007】本発明のTi系非晶質合金において、Cuの含有量は15原子%以上40原子%以下、好ましくは20原子%以上35原子%以下である。Cu含有量が15原子%未満あるいは40原子%を越えると、非晶質形成能が低下し、ガスアトマイズ法の中でも比較的高い冷却速度が得られる高圧ガスアトマイズ法を用いて粒径25μm以下の微粉末を作製しても、非晶質単相の合金粉末が得られない。

【0008】Niの含有量は30原子%以下、好ましくは25原子%以下である。Ni含有量が30原子%を越えると、非晶質形成能が低下し、高圧ガスアトマイズ法を用いて粒径25μm以下の球状微粉末を作製しても、非晶質単相の合金粉末が得られない。

【0009】ZrおよびHfよりなる群から選択される1種または2種の元素の含有量は5原子%以上40原子%以下、好ましくは10原子%以上30原子%以下である。この元素の含有量が5原子%未満あるいは40原子%を越えると、非晶質形成能が低下し、高圧ガスアトマイズ法を用いて粒径25μm以下の球状微粉末を作製しても、非晶質単相の合金粉末が得られない。

【0010】さらに、本発明においてはCu、NiとZrおよびHfよりなる群から選択される1種または2種の元素の合計の含有量は30原子%以上70原子%以下であることが必要である。これらの元素の合計含有量が30原子%未満あるいは70原子%を越える場合には、非晶質形成能が低下し、高圧ガスアトマイズ法を用いて液体状態から急冷固化しても、球状のTi系非晶質合金粉末が得られない。

【0011】本発明のTi系非晶質合金は、例えば、アトマイズ法を用いて熔融状態から種々の液体や気体の冷媒で冷却固化させることにより、非晶質単相からなる球状粉末を得ることができるが、そのような球状粉末の作製には清浄なAr、He等の不活性ガスを用いる高圧ガスアトマイズ法が特に適している。また、種々の焼き入れオイルやシリコンオイルを冷媒に用いた液体アトマイズ

法、および回転液中噴霧法などによっても本発明のTi系非晶質合金粉末が得られる。なお、本発明において、これらのアトマイズ法を用いる場合、従来公知の各製造法で用いられている製造条件により容易に作製することができる。例えば、高圧ガスアトマイズ法においては、合金を、アルゴン雰囲気下、ストッパーおよび孔径0.5mm～5.0mmのセラミックスノズルを備えたセラミックスルツボ中で溶融した後、アルゴン雰囲気下、噴出圧0.2～5.0kg/cm<sup>2</sup>で溶湯をノズルから押し出し、30～200kg/cm<sup>2</sup>の圧力で噴出させたAr等の不活性ガスでアトマイズすることにより、球状のTi系非晶質合金粉末を得ることができる。

【0012】さらに、本発明のTi系非晶質合金は非晶質形成能に優れるため、前記以外の液体急冷法である単ロール法、双ロール法、回転液中紡糸法等を用いても、薄帯状やフィラメント状等の種々の形状を有するTi系非晶質合金材料が容易に得られる。

【0013】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例1～22および比較例1～13

表1に示す各種組成を有する合金300gを、アルゴン雰囲気中下、BN製のストッパーおよび孔径2.0mmのBNノズルを下部に備えたBNルツボ中で溶融した後、1600℃でストッパーを上げると同時に、アルゴン雰囲気下、噴出圧0.5kg/cm<sup>2</sup>でノズルから溶湯を押し出し、溶湯に対して45度の角度で配置された18個の直径1mmの高圧ガスアトマイズノズルから100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で噴出させた4NのArガスによりアトマイズを行って、表1および表2に示す各種組成を有する平均粒径35μmの球状のTi系合金粉末を作製した。

【0014】次に、作製したこれらの粉末を25μm以下、25～44μm、44～63μm、63～90μmおよび90μm以上の各粒度に分級し、それぞれの粒度の粉末についてX線回析法により非晶質相の同定を行った。組織の判定は、非晶質相単相が得られた状態を非晶質と判定し、非晶質と結晶質が混在する状態を結晶質と判定した。その結果を表1および表2に示す。

【0015】

【表1】

	合金組成 (原子%)	組織			
		25 $\mu$ m以下	25~44 $\mu$ m	44~63 $\mu$ m	63~90 $\mu$ m
實施例 1	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>10</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
實施例 2	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
實施例 3	Ti <sub>45</sub> Cu <sub>35</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
實施例 4	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>25</sub> Zr <sub>5</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
實施例 5	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>10</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
實施例 6	Ti <sub>60</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
實施例 7	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> Zr <sub>15</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
實施例 8	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>20</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
實施例 9	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>30</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
實施例 10	Ti <sub>60</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
實施例 11	Ti <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>5</sub> Zr <sub>10</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
比較例 1	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>20</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
比較例 2	Ti <sub>40</sub> Cu <sub>15</sub> Ni <sub>2</sub> Zr <sub>43</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
比較例 3	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>30</sub> Zr <sub>10</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
比較例 4	Ti <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> Zr <sub>10</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
比較例 5	Ti <sub>40</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>40</sub> Zr <sub>10</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
比較例 6	Ti <sub>20</sub> Cu <sub>40</sub> Ni <sub>30</sub> Zr <sub>10</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
比較例 7	Ti <sub>75</sub> Cu <sub>15</sub> Ni <sub>5</sub> Zr <sub>5</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質

【0016】

【表2】

	合金組成 (原子%)	組織			
		25 $\mu$ m以下	25~44 $\mu$ m	44~63 $\mu$ m	63~90 $\mu$ m
実施例12	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Hf <sub>10</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
実施例13	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>10</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
実施例14	Ti <sub>45</sub> Cu <sub>35</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>10</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
実施例15	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>25</sub> Hf <sub>5</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
実施例16	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Hf <sub>10</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
実施例17	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>10</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
実施例18	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> Hf <sub>15</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
実施例19	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>20</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
実施例20	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>30</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
実施例21	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
実施例22	Ti <sub>55</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>5</sub> Hf <sub>15</sub>	非晶質	非晶質	非晶質	結晶質
比較例8	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>20</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
比較例9	Ti <sub>40</sub> Cu <sub>15</sub> Ni <sub>2</sub> Hf <sub>43</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
比較例10	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>30</sub> Hf <sub>10</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
比較例11	Ti <sub>40</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>40</sub> Hf <sub>10</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
比較例12	Ti <sub>20</sub> Cu <sub>40</sub> Ni <sub>30</sub> Hf <sub>10</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質
比較例13	Ti <sub>20</sub> Cu <sub>40</sub> Ni <sub>30</sub> Hf <sub>10</sub>	結晶質	結晶質	結晶質	結晶質

【0017】表1および表2より明らかなように、実施例1~22の合金粉末は、63 $\mu$ m以下の球状粉末においていずれも非晶質単相からなるTi系非晶質合金粉末であった。これに対して、比較例1、2および8はZrまたはHfの含有量が、比較例3、4、9および10はCu含有量が、比較例5および11はNi含有量がそれぞれ本発明の組成範囲から逸脱し、25 $\mu$ mの微粉末においても非晶質単相が得られず、非晶質形成能が劣っていた。さらに比較例6、7、12および13はCu、NiとZrまたはHfの合計含有量が本発明の組成範囲から逸脱し、5 $\mu$ mの微粉末においても非晶質単相が得られなかった。

【0018】実施例23~28および比較例14

表3に示す各種組成からなる合金を、石英管中、アルゴン雰囲気下で溶解した後、孔径0.5mmの石英製ノズルを用いて、アルゴン雰囲気下、3000rpmで回転している直径20cm程度の銅ロール上に噴出圧0.3kg/cm<sup>2</sup>で噴出し、急冷凝固させて、幅3mm、厚さ30 $\mu$ mの連続した急冷薄帯を作製した。次に作製したこれらの薄帯の組織（非晶質相の同定）および強度を測定した。その結果を表3に示す。なお、強度については、インストロン型引張試験機により長さ30mmの急冷薄帯について $4.2 \times 10^{-4}$ の歪速度で引張試験を行って求めた。

【0019】

【表3】



	合金組成 (原子%)	組織	引張強度 (MPa)
実施例23	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Zr <sub>10</sub>	非晶質	1200
実施例24	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	非晶質	1250
実施例25	Ti <sub>45</sub> Cu <sub>35</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	非晶質	1220
実施例26	Ti <sub>60</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>10</sub>	非晶質	1240
実施例27	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> Hf <sub>15</sub>	非晶質	1260
実施例28	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Hf <sub>20</sub>	非晶質	1220
比較例14	Ti <sub>50</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>20</sub>	非晶質	980

【0020】表3より明らかなごとく、比較例14はZrまたはHfを含有しないため、たとえ冷却速度の高い単ロール法を用いて非晶質合金を作製しても、1000MPa以下の強度しか得られず、実用Ti系合金の強度1200MPaに比べて強度が低く、実用に供せない。これに対し、実施例23～28の非晶質合金は1200MPaを越える強度が得られ、従来のTi系非晶質合金に比べて優れた強度を有している。

【0021】

【発明の効果】本発明のTi系非晶質合金は非晶質形成

能に優れ、単ロール法に比べて冷却速度の遅いガスアトマイズ法を用いても容易に非晶質単相の球状粉末を高収率で得ることができる。また、容易に球状非晶質粉末を得ることができるため、種々の固化技術を用いてバルク状に成形加工でき、種々の形状のTi系非晶質合金を提供することができる。さらに、本発明のTi系非晶質合金は、従来のTi系非晶質合金に比べて優れた強度を有し、実用Ti系結晶質合金並の強度を示すため、種々の工業用材料に利用できる。

フロントページの続き

(71)出願人 000215785

帝国ピストンリング株式会社  
東京都中央区八重洲1丁目9番9号

(72)発明者 増本 健

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 東北大学金属材料研究所内

(72)発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 東北大学金属材料研究所内

(72)発明者 網谷 健児

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 西山 信行

東京都中央区八重洲1丁目9番9号 帝国ピストンリング株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**